

26 JAN. 2004



REC'D 26 APR 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

— PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • B / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 23 JAN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300726 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 23 JAN, 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5 S/002
Vos références pour ce dossier (facultatif) B14261.3/PA YD179		

Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE MESOPOREUSE ET UNE PHASE ORGANIQUE MEMBRANE ET PILE A COMBUSTIBLE.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique		
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère Scientifique, Technique et Industriel 31-33 rue de la Fédération 75015 PARIS 15ème FRANCE FRANCAISE
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays	31-33 rue de la Fédération 75015 PARIS 15ème FRANCE FRANCAISE	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) 0
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE **23 JAN 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

0300726

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		AUDIER
Prénom		Philippe
Cabinet ou Société		BREVATOME 422.5/S002
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		7068 du 12.06.98
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux
	Code postal et ville	75 008 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 53 83 94 00
N° de télécopie (facultatif)		01 45 63 83 33
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevalex.com
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. AUDIER		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO

MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE
COMPRENANT UNE PHASE MINERALE MESOPOREUSE
ET UNE PHASE ORGANIQUE,
MEMBRANE ET PILE A COMBUSTIBLE

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un matériau hybride organique-inorganique comprenant une phase minérale mésoporeuse et une phase organique.

L'invention concerne, en outre, une membrane et une électrode comprenant ce matériau.

L'invention a trait également à une pile à combustible comprenant au moins une telle membrane et/ou au moins une telle électrode.

L'invention est relative enfin à un procédé de préparation du matériau hybride organique-inorganique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui des matériaux poreux et plus particulièrement des matériaux dits mésoporeux.

Plus précisément, l'invention se situe dans le domaine des matériaux mésoporeux destiné à des utilisations en électrochimie, en particulier dans les piles à combustibles, telles que les « PEMFC » (« Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell », en anglais).

On sait qu'un des éléments essentiels des piles à combustible, par exemple celles utilisées dans

le secteur de l'automobile et de la téléphonie portable est la membrane échangeuse protonique.

Ces membranes structurent le cœur de la pile à combustible et doivent par conséquent présenter de
5 bonnes performances en conduction protonique, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz réactants (H_2/O_2). Les propriétés des matériaux qui constituent les électrolytes solides polymériques formant ces membranes et qui doivent résister à des milliers d'heures de
10 fonctionnement de la pile, sont essentiellement la stabilité chimique, et la résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation, notamment la résistance hydrothermale, et une certaine flexibilité mécanique.

Les membranes préparées à partir d'ionomères
15 perfluorés, particulièrement le Nafion®, remplissent ces exigences pour des températures de fonctionnement inférieures à 90°C.

Cette température est cependant insuffisante pour permettre l'intégration des piles à combustible
20 comprenant de telles membranes dans un véhicule. Cette intégration suppose en effet l'augmentation de la température de fonctionnement vers 100-150°C dans le but d'accroître le rendement de conversion courant/énergie et donc l'efficacité de la pile, mais
25 également d'améliorer le contrôle de la gestion thermique en diminuant le volume du radiateur.

Par ailleurs, l'efficacité conductrice des membranes protoniques est fortement liée à la présence d'eau dans le milieu. Or à des températures supérieures
30 à 100°C, l'eau est rapidement évacuée de la membrane, la conductivité chute et la perméabilité au combustible

s'accroît. A ces températures, cette diminution des performances peut s'accompagner d'une dégradation de la membrane. Pour résoudre les problèmes de dessèchement des membranes dans les piles à combustibles à haute
5 température, à savoir au moins égale à 100°C, le maintien d'une humidité relative maximale 80-100% est nécessaire mais difficilement réalisable par une source externe.

Par contre, il est connu que l'insertion ou
10 la croissance d'une charge hygroscopique « in situ » favorise la rétention d'eau à l'intérieur du polymère, retarde ce processus de déshydratation du milieu protonique et assure ainsi la conduction des protons. Outre son caractère hydrophile cette charge
15 fonctionnelle peut posséder intrinsèquement des propriétés conductrices et ainsi accroître les performances de la membrane.

Afin d'augmenter la rétention d'eau des membranes dans les piles à combustibles à haute
20 température, de nombreuses membranes composites ont été développées, notamment par croissance de nanoparticules inorganiques hydrophiles. Ces nano-charges minérales peuvent être synthétisées par voie sol-gel dans des matrices organiques sulfonées perfluorées, mais aussi
25 dans des matrices constituées de composés polyaromatiques, ou de polyéthers. Ces membranes sont nommées présentement membranes hybrides organiques-inorganiques.

Les particules minérales peuvent être :
30 - conductrices, elles sont alors de type acide comme par exemple l'acide tungstophosphorique, ou

tungstosilicique, ou antimonique, ou de type phosphates et phosphonates métalliques comme le phosphate de zirconium [1-7] ;

5 - non conductrices et simplement hydrophiles comme les oxydes de métaux et de métalloïdes TiO_2 , SiO_2 ... [8-19].

10 Outre l'amélioration de la gestion de l'eau à haute température, la diminution de la perméabilité de la membrane aux combustibles est démontrée dans ces membranes hybrides organiques-inorganiques par rapport aux membranes classiques de type Nafion[®] par exemple. La stabilité thermique et chimique reste toutefois limitée car inhérente à la matrice polymère organique sulfoné utilisée.

15 Les travaux présentés récemment par Rozière et al. [19] ont trait à la fonctionnalisation du réseau silicate par un groupement amine qui améliore l'interaction entre la phase inorganique et le polymère organique via des liaisons iono-covalentes.

20 Les recherches menées par Honma et al. [20-21] et Park et al. [22] sur la croissance de matrices hybrides organiques-inorganiques continues par dispersion d'hétéropolyacides respectivement dans des copolymères poly(isocyanopropyl)silsesquioxanes-polymère organique (PEG, PPO, PTMO) ou dans des cocondensats de glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et de tétraéthoxysilane ouvrent de nouvelles perspectives d'utilisation de chaînes polymères thermostables.

30 Même si les hétéropolyacides minéraux restent très attractifs par leur conductivité intrinsèque, leur

incorporation à des taux de charges importants (30 à 70% en masse) dans des polymères peu ou non conducteurs pose généralement des problèmes d'élution progressive et conséquente lors du fonctionnement de la pile du fait de leur solubilité dans l'eau.

Parallèlement aux matériaux composites ou hybrides organiques-inorganiques, décrits plus haut, les matériaux mésoporeux initialement imaginés pour la catalyse, c'est-à-dire essentiellement la silice et les aluminosilicates, ont commencé à susciter l'attention de certains électrochimistes.

Rappelons que les matériaux dits mésoporeux, sont des solides qui présentent au sein de leur structure des pores possédant une taille comprise typiquement entre 2 et 80 nm, qui est intermédiaire entre celle des micropores et celle des macropores.

Typiquement, les matériaux mésoporeux sont des oxydes métalliques amorphes ou cristallins dans lesquels les pores sont généralement répartis de manière aléatoire avec une distribution très large de la taille des pores.

Les matériaux mésoporeux structurés, dénommés matériaux « mésostructurés », correspondent quant à eux à des réseaux poreux structurés qui présentent un agencement spatial organisé de mésopores. Cette périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'au moins un pic à bas angle dans un diagramme de diffusion des rayons X ; ce pic est associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm. La

mésosstructure est vérifiée par microscopie électronique en transmission.

Dans ce cadre, le procédé sol-gel offre des stratégies innovantes dans la construction de ces
5 édifices mésoporeux organisés, notamment par polymérisation inorganique au sein de systèmes moléculaires organisés (SMO) de tensioactifs ou au sein de systèmes polymériques organisés (SPO) de copolymères à blocs.

10 En présence d'agents texturants de type SMO, cette chimie douce permet également de synthétiser, à partir de précurseurs inorganiques et organométalliques, de tels réseaux mésosstructurés à nature organominérale appelés matériaux hybrides
15 organiques-inorganiques. Les propriétés de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques mésoporeux dépendent non seulement de la nature chimique des composantes organique et inorganique, mais également de la synergie qui peut apparaître entre ces deux chimies.

20 C'est la raison pour laquelle ces matériaux sont souvent dénommés matériaux « multifonctionnels ».

Le degré d'organisation est gouverné par la nature de ces deux entités organique et inorganique mais aussi par l'agencement multiéchelle de cet
25 arrangement. Ainsi, l'intégration dans une structure mésoporeuse ordonnée, dans les « murs » comme dans les pores, de fonctionnalités chimiques capables d'induire des propriétés spécifiques présente un grand intérêt dans diverses applications (catalyse, filtration,
30 électrochimie...) [34].

Colomer et al. [23-24] ont préparé des silices mésoporeuses non organisées par co-agrégation de nanoparticules de silice de différentes tailles ou par croissance contrôlée (pH) de silice colloïdale. Ils ont étudié l'impact de telles porosités sur la conductivité protonique en milieu acide de ces silices pour les PEMFCs. Le traitement thermique élevé vers 500-700°C qui est nécessaire à la génération de la porosité et la consolidation de la silice mésoporeuse limite néanmoins cette technique à des réseaux purement inorganiques.

A contrario, la structuration de la silice mésoporeuse synthétisée par l'utilisation de surfactants ne nécessite pas de traitement thermique élevé et autorise ainsi une fonctionnalisation organique lors de la croissance du réseau [25]. De plus, la structure de ces matériaux est souvent bien définie. Cette organisation, liée à la grande surface spécifique, joue un rôle important pour améliorer la conduction des protons au travers du réseau hydrophile. Minami et al. [26-28] ont imprégné ce type de silice par de l'acide sulfurique ou phosphorique en étudiant l'influence de la taille des pores et de la surface spécifique sur la conductivité et la porosité. Les propriétés atteintes en terme de conductivité sont très intéressantes de l'ordre de $2-3 \cdot 10^{-1}$ S/cm.

Par ailleurs, différentes silices hybrides organiques-inorganiques mésostructurées possédant une fonctionnalité SO_3H [29-31] ou PO_3H_2 [32] dans les pores offrent un potentiel intéressant pour les piles à combustibles bien qu'essentiellement développées pour

des applications catalytiques. Kaliaguine et al. [33] qui travaillent dans le domaine électrochimique ont effectué des mesures de conductivité et d'adsorption d'eau dans ce type de composés. Ces silices présentent
5 dans l'ensemble un caractère hydrophile prononcé et les mesures de conductivité sont intéressantes pour des systèmes non optimisés, elles sont de l'ordre de 10^{-2} S/cm à 80°C sous 100% d'humidité relative.

Les récentes références bibliographiques ci-dessus concernant l'éventuelle utilisation dans les
10 dispositifs électrochimiques des matériaux mésoporeux, tels que les silices mésoporeuses mésostructurées construites par SMO et SPO ne peuvent donner lieu à une application directe en pile à combustibles. En effet,
15 il est impossible de mettre les matériaux tels que décrits et mentionnés dans ces documents sous la forme de membranes.

Il existe donc un besoin pour un matériau mésoporeux qui puisse être mis sous la forme d'une
20 membrane; en particulier d'une membrane homogène et flexible.

Il existe encore un besoin pour un matériau mésoporeux qui soit thermiquement et chimiquement stable et résistant à l'hydrolyse et à l'oxydation.

25 Il existe ensuite un besoin pour un tel matériau mésoporeux pouvant en outre être pourvu d'une conductivité, en particulier d'une conductivité ionique, de préférence protonique, élevée, et pouvant ainsi être mis en œuvre sous forme de membrane dans des
30 dispositifs électrochimiques, tels que des piles à

combustible à des températures de fonctionnement élevées, par exemple voisines de 100 à 150°C.

Ce matériau, dans le cadre d'une telle utilisation, doit permettre au contraire des membranes de l'art antérieur, par exemple à base d'ionomères perfluorés, une rétention d'eau élevée, même à haute température afin d'éviter le dessèchement de la membrane, et doit posséder une conductivité élevée et une faible perméabilité au combustible à haute température, associée à une absence de dégradation de la membrane.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau hybride organique-inorganique mésoporeux qui réponde à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un matériau mésoporeux qui ne présente pas les inconvénients, défauts et désavantages des matériaux de l'art antérieur et qui, s'il est muni de fonctions conductrices, puisse être utilisé dans un dispositif électrochimique, tel qu'une pile à combustible, en présentant d'excellentes performances.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un matériau hybride organique-inorganique comprenant deux phases :

- une première phase minérale comprenant un réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et
- une deuxième phase organique comprenant un polymère organique.

La structure spécifique du matériau hybride organique-inorganique selon l'invention qui comprend

une phase minérale mésoporeuse et une phase organique n'a jamais été décrite dans l'art antérieur où il n'est pas fait état de la croissance de réseaux minéraux mésoporeux, en particulier conducteurs et/ou
5 hydrophiles, dans une matrice comprenant un polymère organique mécaniquement structurant.

Notamment, compte tenu de leur grande surface spécifique et de leur structure particulière, l'utilisation des matériaux hybrides organiques-
10 inorganiques mésoporeux selon l'invention dans les membranes conductrices protoniques offre de nombreuses possibilités favorisant la continuité des chemins de conduction à condition d'avoir une porosité ouverte. On entend par porosité ouverte, une porosité formée de
15 pores débouchants et restant accessibles aux espèces conductrices.

Selon une première forme de réalisation du matériau de l'invention, la phase minérale et la phase organique sont continues et entremêlées.

20 Selon une deuxième forme de réalisation, la phase minérale est discontinue, et dispersée dans la phase organique qui est continue.

La phase minérale peut présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur les
25 surfaces de ses pores.

De même, la phase organique peut présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

Le matériau peut éventuellement comprendre en outre une troisième phase à l'intérieur des pores
30 constituée par au moins un agent tensioactif.

Cet agent tensioactif peut présenter éventuellement des fonctions conductrices et/ou hydrophiles, mais seulement dans le cas où au moins une des autres phases présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

Par fonctions conductrices, on entend généralement que ces fonctions présentent une conductivité ionique, de préférence protonique.

Si l'on souhaite disposer d'un matériau conducteur, et dans le cas où celui présente trois phases (organique, minérale, tensioactive), au moins une des phases choisie parmi la phase minérale et la phase organique devra présenter des fonctions conductrices, il est aussi possible que deux quelconques des trois phases présentent des fonctions conductrices, ou que les trois phases présentent des fonctions conductrices.

En général, le matériau selon l'invention présente une porosité ouverte servant de réseau de conduction protonique continu. De préférence, le squelette mésoporeux est hygroscopique et possède une fonctionnalité conductrice dans ses pores (il s'agit par exemple d'un oxyde métallique fonctionnalisé) qui assure ainsi le transport des protons et l'hydratation. La phase polymère organique sert de support et apporte principalement la structuration du milieu de conduction.

Il se produit une véritable synergie entre les deux phases qui communique au matériau selon l'invention une combinaison unique de propriétés

physiques, électriques, mécaniques jamais atteintes dans l'art antérieur.

Les fonctions conductrices peuvent être choisies parmi les groupes échangeurs de cations et/ou
5 les groupes échangeurs d'anions.

Les groupes échangeurs de cations peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes suivants :
-SO₃M ; -PO₃M₂ ; -COOM et -B(OM)₂, où M représente
l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou ⁺NR¹₄
10 où chaque R¹ représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle ou un radical aryle.

Les groupes échangeurs d'anions peuvent être choisis par exemple parmi les groupes suivants : pyridyle ; imidazolyle ; pyrazolyle ;
15 triazolyle ; les radicaux de formule ⁺NR²₃X⁻, où X représente un anion comme par exemple F, Cl, Br, I, NO₃, SO₄H, ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle et où chaque R² représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ;
20 et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrrole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole,
25 benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tétrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrole.

La phase minérale est généralement constituée
30 par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de

métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci.

Ledit oxyde est généralement choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares ou lanthanides tels que europium, cérium, lanthane ou gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

La phase minérale du matériau selon l'invention est une phase mésostructurée, cela signifie, de manière plus précise, que le réseau mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

Par exemple, le réseau mésoporeux peut présenter une structure cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

La taille des pores du réseau mésoporeux est généralement de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

Le polymère organique de la phase organique doit généralement répondre à un certain nombre de conditions.

Avant tout ledit polymère doit généralement être thermostable ; par thermostable, on entend qu'il garde ses propriétés sous l'action de la chaleur.

Le polymère doit généralement, en outre, ne pas être sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation à des températures en particulier élevées, notamment aux températures de fonctionnement des piles à combustible et ce pendant plusieurs milliers d'heures.

En outre, généralement le polymère choisi doit être :

- soluble en milieu hydroalcoolique, alcoolique ou dans les autres solvants miscibles à l'eau puisque l'organisation du surfactant éventuel en milieu liquide, agent texturant de la phase
5 mésoporeuse, s'effectue dans des milieux fortement polaires tels que l'eau ;

- plastique, pour apporter suffisamment de tenue à la phase inorganique mésoporeuse et former un film autosupporté, c'est-à-dire que le polymère peut
10 être qualifié de polymère (mécaniquement) structurant ;

- ce polymère ne doit pas essentiellement jouer le rôle d'agent texturant capable de générer une mésoporosité.

Le polymère organique sera généralement
15 choisi parmi les polyéthercétones (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU), par exemple le Udel[®] ; les polyéthersulfones, par exemple le VITREX[®] ; les polyphényléthersulfones (PPSU), par exemple le Radel[®] ; les copolymères styrène/éthylène (SES),
20 styrène/butadiène (SBS), styrène/isoprène (SIS), par exemple le KRATON[®] ; les polyphénylènes, tels que les poly(sulfure de phénylènes) et les poly(oxyde de phénylènes) ; les polyimidazoles, tels que les polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les
25 polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les polypyrroles ; les polysulfonamides ; les polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène)
30 et les poly(oxyde d'hexaméthylènes) ; les poly(acide (méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les

polyvinyles, tels que les poly(esters de vinyle), par exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates, les polyvinylpropionates, les polyvinyllaurates, les polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les
 5 polyvinyltriméthylacétates, les polyvinylchloroacétates, les polyvinyltrichloroacétates, les polyvinyltrifluoroacétates, les polyvinylbenzoates, les polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines
 10 acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde de styrène) ; les résines fluorées et les
 15 polyperfluorocarbones, tels que les

polytétrafuoroéthylènes (PTFE), par exemple le TEFLON® ; les poly(fluorure de vinylidènes) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes (PCTFE) ; les polyhexafluoropropènes (HFP) ; les perfluoroalcoxydes
 20 (PFA) ; les polyphosphazènes ; les élastomères siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

Lorsque le matériau comprend une troisième
 25 phase, à l'intérieur des pores constituées par un agent tensioactif, ce dernier peut être choisi parmi : les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique ou les acides gras
 30 à chaîne longue ; les bases comme l'urée ou les amines à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères

doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile. Parmi ces polymères, on peut citer, par exemple, les Pluronic[®] à base de PEO(poly(oxyde d'éthylène)) et PPO(poly(oxyde de propylène)) de type $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, les copolymères de type $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic[®]), la famille $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =chaîne alkyle et/ou aryle, EO=chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij[®], Triton[®] ou Igepal[®], et la famille $(EO)_m$ -sorbitan- C_n (Tween[®]).

Il est important de noter que le polymère organique de la phase organique ne doit en aucun cas être confondu avec un polymère tensioactif éventuel. Bien que dénommés alors tous deux « polymères », ces composés sont différents aussi bien au niveau de leur structure que de leurs effets. Le polymère de la phase organique est un polymère qualifié de (mécaniquement) « structurant », tandis que l'éventuel polymère tensioactif est qualifié de « texturant ».

L'invention concerne en outre une membrane comprenant le matériau tel que décrit ci-dessus, éventuellement déposé sur un support.

Par membrane, on entend que le matériau se présente sous la forme d'un film ou feuille d'une épaisseur par exemple de 50 nm à quelques millimètres, de préférence de 10 à 500 μm .

L'invention a trait aussi à une électrode comprenant le matériau, tel que décrit ci-dessus.

Les excellentes propriétés du matériau selon l'invention, sous forme d'une membrane et/ou d'électrode le rendent particulièrement adéquat à une utilisation dans un dispositif électrochimique, par exemple une pile à combustible.

L'invention concerne donc également une pile à combustible comprenant au moins une membrane et/ou une électrode telle que décrite plus haut.

L'invention a également trait à un procédé de préparation d'un matériau hybride organique-inorganique, tel que décrit plus haut, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on prépare une solution, dans un solvant, d'un précurseur minéral A destiné à constituer la phase minérale mésoporeuse, et éventuellement on l'hydrolyse et on la laisse mûrir ;

b) on prépare une solution dans un solvant, d'un agent tensioactif D structurant, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

c) - on prépare une solution dans un solvant, d'un polymère organique E ;

d) - on ajoute, à l'issue des étapes a), b) et c), la solution d'agent texturant D à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation au mélange des solutions d'agent tensioactif D et de polymère organique E obtenu la solution de précurseur minéral A ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution d'agent tensioactif D et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution de polymère organique E ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution d'agent tensioactif D;

5 moyennant quoi, on obtient une solution hybride organique-inorganique ;

et on laisse éventuellement mûrir la solution hybride organique-inorganique ainsi obtenue ;

10 e) - on dépose ou on imprègne la solution hybride organique-inorganique sur un support ;

f) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

15 g) - on effectue un traitement thermique pour réaliser une consolidation du matériau déposé ou imprégné ;

h) - on élimine éventuellement totalement ou partiellement le tensioactif D ;

20 i) - on sépare ou on élimine éventuellement le support.

Il est à noter que lorsque le matériau préparé est sous la forme, notamment d'une pellicule, ou couche, et qu'il est déposé ou imprégné sur un substrat, par exemple, plan, alors le procédé peut être
25 défini comme un procédé de préparation d'une membrane.

Le procédé selon l'invention présente une suite unique d'étapes spécifiques qui permettent une croissance adéquate par voie « sol-gel » de la phase inorganique (minérale) mésoporeuse éventuellement
30 fonctionnalisée dans la matrice organique polymère. Les conditions du procédé assurent l'obtention d'un

matériau, puis d'une membrane homogène et flexible couplée à la construction de la mésoporosité.

Grâce au procédé selon l'invention, la croissance de la phase mésoporeuse dans le milieu polymérique organique structurant est parfaitement maîtrisée, notamment en présence d'un agent tensioactif texturant.

Avantageusement, on ajoute en outre un agent chélatant B à la solution de précurseur minéral A.

Avantageusement, on ajoute en outre un composé C porteur d'une part de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles ainsi que d'autre part de fonctions susceptibles de se lier à la surfaces des pores du réseau mésoporeux.

Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution A à une température de 6°C à 300°C, de préférence de 20 à 200°C, à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa, pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape d) à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C, à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa, pendant une durée de

quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, les solvants sont évaporés à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C, à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %. Ces conditions d'évaporation permettent notamment l'obtention d'une membrane homogène et flexible et de la mésoporosité voulue.

Dans l'étape e), le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisé, par exemple, par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction centrifuge dit « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit « spray-coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé de dépôt par évaporation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif.

On décrit dans ce qui suit un procédé de préparation selon l'invention d'un matériau hybride organique-inorganique conducteur présentant une phase organique polymérique et une phase minérale mésoporeuse, ainsi qu'éventuellement une troisième phase de tensioactif.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

1. Préparation d'une solution sol-gel polymérique

1.a Préparation d'une solution précurseur à base de composant inorganique A

5 La synthèse débute par la préparation du précurseur inorganique qui va constituer l'architecture du réseau mésoporeux minéral.

Typiquement, le précurseur A est choisi parmi les sels de métalloïdes, ou de métaux de transition, ou
10 de lanthanides, comme le silicium, le titane, le zirconium, l'hafnium, l'aluminium, le tantale, l'étain, l'euprasiu, le cériu, le lanthane et le gadolinium, ou les différents alcoxydes métalliques de ces mêmes métaux.

15 Ce précurseur est dilué en milieu liquide ;
le choix du solvant ou du mélange de solvant est choisi en fonction du milieu de miscibilité du polymère utilisé par la suite, typiquement le solvant est choisi parmi les alcools, les éthers et cétones miscibles ou
20 partiellement miscibles à l'eau.

Cette solution est hydrolysée ou non en milieu catalytique acide ou basique) durant une durée déterminée qui peut s'étendre de quelques minutes à plusieurs heures en fonction du choix du précurseur
25 métallique. Notamment dans le cas des précurseurs métalliques à forte réactivité, tels que les précurseurs à base de zirconium ou de titane, un agent chélatant B, comme l'acétylacétone, l'acide acétique ou les phosphonates, peut être introduit pour contrôler
30 l'hydrolyse-condensation du réseau inorganique.

A ce précurseur ou à ce mélange de ces précurseurs métalliques, une quantité molaire C d'un composé organométallique comportant des fonctions hydroxyle ou des fonctions hydrolysables de type alcoxydes, et des fonctions non hydrolysables ou greffées peut être ajoutée en même temps que le(s) composé(s) purement métallique(s) du même type. Ce composé C répond, par exemple, à la formule $R^3_x R^4_y M' OR_{(n-(x+y))}$: où M' représente un élément du groupe IV, par exemple : Si, ou à la formule $ZR^3_x ZR^4_y M'' OR_{(n-(x+y))}$: où M'' est un métal p, un métal de transition ou un lanthanide tel que Ti, Zr, Ta, Al, Sn, Eu, Ce, La, Gd, où n est le degré de valence du métal, et Z est une fonction complexante de type monodentate, telle qu'une fonction acétate, phosphonate, phosphate, ou une fonction de type bidentate comme les β -dicétones et leurs dérivés, et les α ou β -hydroxyacides, R^3 , R^4 , et R sont des substituants organiques de type H, alkyle, aryle. Particulièrement pour R^3 , ces substituants peuvent comporter des groupements échangeurs de cations : tels que $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-COOM$, ou $-B(OM)_2$, dans lesquels M représente H, un cation métallique monovalent, ou $N^+R^1_4$, où chaque R^1 représente indépendamment H, alkyle, ou aryle ; ou des précurseurs de groupements échangeurs de cations : SO_2X , COX , ou PO_3X_2 , avec $X=F$, Cl, Br, I ou OR' ($R'=alkyle$ ou aryle) ; ou des groupements échangeurs d'anions : tels que $-NR^2_3X^-$, où X représente un anion tel que par exemple F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H ou OR , R représente un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque R^2 représente indépendamment H, alkyle, aryle, pyridinium,

imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut.

5 1.b Préparation de la solution précurseur à base d'agent texturant D

Le choix de l'agent texturant dépend à la fois de la mésostructure souhaitée, par exemple cubique, hexagonale, lamellaire, vésiculaire ou
 10 vermiculaire, de la taille des pores et des murs de cette mésostructure, et de sa solubilisation avec les autres composés de la présente invention, à savoir le polymère et le précurseur minéral. On utilisera généralement des agents texturants surfactés, de types
 15 ioniques comme les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates, ou des acides comme l'acide dibenzoyltartrique, maléique, les acides gras à chaîne longue ou des bases comme l'urée et les
 20 amines à chaîne longue, pour construire des édifices mésoporeux dont la taille des pores se limite à quelques nanomètres, par exemple 1,6 à 10nm et la taille des murs à environ 1nm. On peut utiliser aussi des phospholipides, des copolymères doublement
 25 hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ou des copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile typiquement comme les Pluronic® à base de PEO (oxyde de polyéthylène) et PPO (oxyde de polypropylène) de type
 30 $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, les copolymères de type $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic®), la

famille $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =chaîne alkyle et/ou aryle, EO =chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij®, Triton®, Tergitol® ou Igepal®, et la famille $(EO)_m$ -sorbitan- C_n (Tween®) pour préparer des phases

5 mésoporeuses de plus grande taille de pores (jusqu'à 50 nm). Ces différents blocs pourront également être de nature acrylique PMAc (poly(acide méthacrylique) ou PAAC (poly(acide acrylique), aromatique PS (Polystyrène), vinylique PQVP (polyvinylpyridine), PVP

10 (polyvinylpyrrolidone), PVÉE (polyvinyléther), ou autre PDMS (polysiloxane). Ces différents blocs peuvent être fonctionnalisés par un groupement conducteur de type échangeurs de cations : $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-COOM$, ou $-B(OM)_2$ ($M=H$, métal cation monovalent, ammonium, ou $N^+R^1_4$ avec

15 $R^1=H$, alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs de groupements échangeurs de cations : SO_2X , COX , ou PO_3X_2 ($X=F$, Cl , Br , I ou OR' ($R'=alkyle$ ou $aryle$) ; ou échangeurs d'anions : tels que $^+NR^2_3X^-$, où X représente un anion comme par exemple F , Cl , Br , I , NO_3 , SO_4H ou

20 OR , R étant un radical alkyle ou un radical aryle et où chaque R^2 représente indépendamment H , alkyle, aryle, pyridium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut. Citons par exemple le PSS (acide

25 poly(styrènesulfonique)). L'agent structurant choisi D est dissout ou dilué en milieu hydroalcoolique ou dans un mélange de solvant à base aqueuse compatible avec le milieu de dilution du polymère et du précurseur métallique.

1.c Préparation de la solution précurseur à base de polymère organique E

Le polymère organique E choisi pour ses propriétés thermostable, est dilué ou gonflé avec un solvant ou mélange de solvants de type alcools, éthers ou cétones miscibles ou partiellement miscible à l'eau. Typiquement, ce polymère peut être choisi parmi les polymères déjà décrits plus haut.

Ces différents polymères peuvent comprendre des groupements échangeurs de cations : $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{COOM}$, ou $-\text{B}(\text{OM})_2$, avec $\text{M}=\text{H}$, métal cation monovalent, ou N^+R^1_4 ($\text{R}^1=\text{H}$, alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs : SO_2X , COX , ou PO_3X_2 , avec $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I ou OR' ($\text{R}'=\text{alkyle}$ ou aryle). Dans un autre modèle, les différents polymères peuvent comprendre des groupements échangeurs d'anions déjà définis plus haut : à savoir : $-\text{NR}^2_3\text{X}^-$, où X représente un anion comme par exemple F , Cl , Br , I , NO_3 , SO_4H ou OR (R étant un radical alkyle ou un radical aryle) et chaque R^2 représente indépendamment H , alkyle, aryle, pyridinium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut.

1.d Préparation de la solution hybride organique-inorganique surfactée F

La solution précurseur à base de tensioactif D est ajoutée à température ambiante à la solution polymère E. Après homogénéisation du milieu, la solution précurseur à base de composante inorganique A

comportant une fraction molaire X de C ($0 \leq X \leq 0,4$) est ajouté à température ambiante au milieu réactionnel goutte à goutte. L'agitation à température contrôlée de l'ambiante au reflux est maintenue durant quelques heures. Ce mûrissement de la solution hybride organique-inorganique peut-être prolongé plusieurs jours selon le choix du polymère et du réseau inorganique. La composition de la formulation est

5 $[A_{(1-x)}-C_x]-D_Y-E_Z-(H_2O)_h$ où $Y =$

10 $\text{mol}(D) / [\text{mol}[A_{(1-x)}-C_x]] + \text{mol}(D)$ et $0 \leq Y \leq 0,2$ et où

$Z = g(E) / [g(MO_2) + g(E)]$ et $0 \leq Z \leq 0,9$.

2. Préparation de la membrane sol-gel polymérique.

15 La membrane est réalisée par coulée de la solution hybride organique-inorganique et évaporation sous pression, température et humidité contrôlées ($15^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$). Les conditions d'évaporation sont très

20 importantes pour l'organisation du surfactant en milieu liquide, la formation finale du réseau mésoporeux et l'interpénétration des deux réseaux co-continus. Les membranes obtenues sont ensuite traitées thermiquement entre 50°C et 300°C suivant la nature du polymère pour

25 obtenir la consolidation. Le surfactant présent dans les mésopores de la membrane peut-être éliminé par une méthode douce comme par exemple un lavage en milieu hydroalcoolique acide. Une post-réaction pour libérer ou générer la fonction conductrice liée au réseau

30 inorganique peut-être réalisée. Typiquement ce type de post-réaction peut-être :

- une oxydation d'un groupement mercaptan ($-SH$) par l'eau oxygénée en acide sulfonique SO_3H ou,
- l'hydrolyse d'une fonction dialkylphosphonate $(RO)_2(O)P-$ par HCl directement ou via la formation d'un intermédiaire $(Me_3SiO)_2(O)P-$ puis hydrolyse par le $MeOH$ pour former un acide phosphonique $-PO_3H_2$.

Cette post-réaction peut également correspondre à un greffage des hydroxyles $M-OH$ de surface du réseau inorganique de la membrane par un organoalcoxyde métallique. Dans tous ces cas la membrane est placée en milieu liquide pour permettre son gonflement et la diffusion des entités moléculaires réactives dans les pores de la membrane.

Afin d'éviter toute réaction parasite au sein de la membrane lors du fonctionnement de la pile, la membrane conductrice de protons est purifiée par différents lavages oxydants, acides (ou basiques) et aqueux qui permettent d'éliminer toutes les entités organiques, organominérales ou inorganiques labiles.

Dans le procédé selon l'invention, la croissance de la phase mésoporeuse dans le milieu polymérique organique structurant est parfaitement maîtrisée en présence d'un agent tensioactif texturant. Cette maîtrise est liée notamment au choix judicieux des solvants, tels que alcools, éthers, cétones, miscibles ou partiellement miscibles à l'eau, des précurseurs et des conditions opératoires détaillées plus haut.

La membrane peut être préparée également sous forme de film autosupporté en utilisant des méthodes de dépôt en voie liquide, à savoir l'enduction centrifuge

(spin-coating), le trempage-retrait (dip-coating) ou l'enduction laminaire (meniscus-coating). Ce film formé est ensuite décollé de son support par gonflement dans un solvant tel que l'eau.

5 La technique de pulvérisation dite de
« spray-coating » peut être aussi utilisée pour former
des aérosols à partir de la solution hybride organique-
inorganique et ainsi réaliser l'imprégnation des
électrodes afin notamment d'améliorer la compatibilité
10 électrode-membrane lors du montage en pile.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Alberti and M. Casciola Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects, *Solid State Ionics* 2001, 145, 3-16.

(2) B. Bonnet, D. J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio and E. Ramunni Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2000, 3, 87-92.

(3) P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon and J. Y. Sanchez Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 59-71.

(4) N. Miyake, J. S. Wainright and R. F. Savinell Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content, *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 148, A898-A904.

(5) C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio and V. Antonucci Composition Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, *Electrochemical & Solid-State Letters* 2001, 4, A31-A34.

(6) J. M. Fenton, H. R. Kunz and J.-C. Lin, Improved membrane electrode assemblies using ionic composite membranes for fuel cells, 2002, WO0223646.

(7) O. J. Murphy and A. J. Cisar ,Composite membrane suitable for use in electrochemical devices, 2000, WO00063995.

(8) K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger and A. B. Bocarsly Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, A256-A261.

(9) B. Baradie, J. P. Dodelet and D. Guay Hybrid Nafion (R)-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 489, 101-105.

(10) M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum and W. F. Hoelderich Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations, *Green Chemistry* 2000, 2, 7-14.

(11) D. J. Jones and J. Roziere Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 41-58.

(12) K. A. Mauritz and J. T. Payne [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel process for tetraethylorthosilicate, *Journal of Membrane Science* 2000, 168, 39-51.

(13) S. P. Nunes and R. A. Zoppi Electrochemical impedance studies of hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by

sol-gel reaction from solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 445, 39-45.

(14) E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman and A. Aharon, Fuel Cell with proton conducting membrane, 5 2001, WO 0154216.

(15) P. Staiti Proton conductive membranes constituted of silicotungstic acid anchored to silica-polybenzimidazole matrices, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2001, 4, 181-186.

10 (16) H. T. Wang, B. A. Holmberg, L. M. Huang, Z. B. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck and Y. S. Yan Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes, *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, 834-837.

15 (17) M. Watanabe and P. Stonehart, Polymer Solid-electrolyte composition and electrochemical cell using the composition, 1996, US5523181.

(18) J. Kerres, G. Schafer and N. Nicoloso, Proton-conducting ceramic/polymer membrane for range up 20 to 300 C, 2002, US02093008.

(19) J. Roziere, D. Jones, L. Tchicaya Boukary and B. Bauer, Matériau hybride, utilisation dudit matériau hybride et procédé de sa fabrication, 2000, WO 0205370.

25 (20) I. Honma, High temperature proton conductive organic-inorganic composite membranes and their manufacture, 2000, JP00090946.

(21) U. L. Stangar, N. Groselj, B. Orel, A. Schmitz and P. Colomban Proton-conducting sol-gel 30 hybrids containing heteropoly acids, *Solid State Ionics* 2001, 145, 109-118.

(22) Y. Park and M. Nagai Proton exchange nanocomposite membranes based on 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, silicotungstic acid and alpha-zirconium phosphate hydrate, *Solid State Ionics* 2001, 145, 149-160.

(23) F. M. Vichi, M. T. Colomer and M. A. Anderson Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes, *Electrochemical & Solid-State Letters* 1999, 2, 313-316.

(24) M. T. Colomer and M. A. Anderson High porosity silica xerogels prepared by a particulate sol-gel route: pore structure and proton conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 290, 93-104.

(25) A. Sayari and S. Hamoudi Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials, *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.

(26) A. Matsuda, Y. Nono, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Proton conductivity of acid-impregnated mesoporous silica gels prepared using surfactants as a template, *Solid State Ionics* 2001, 145, 135-140.

(27) S. Nishiwaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Preparation and proton conductivity of surfactant-templated mesoporous silica gels impregnated with protonic acids, *Journal of the American Ceramic Society* 2000, 83, 3004-3008.

(28) A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami Sol-gel derived porous silica gels impregnated with sulfuric acid - Pore structure and proton conductivities at medium

temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, E292-E297.

(29) I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, F. Mohino, J. Perez-Pariente and E. Sastre A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants, *Microporous & Mesoporous Materials* 2001, 44, 295-302.

(30) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chemistry of Materials* 2000, 12, 2448-2459.

(31) M. H. Lim, C. F. Blanford and A. Stein Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, *Chemistry of Materials* 1998, 10, 467-+.

(32) R. J. P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reye and C. Thieuleux Ordered SBA-15 mesoporous silica containing phosphonic acid groups prepared by a direct synthetic approach, *Chemical Communications* 2001, 763-764.

(33) S. Mikhailenko, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica, *Microporous & Mesoporous Materials* 2002, 52, 29-37.

(34) GJD. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin. Chemical strategies to design textured materials : From microporous and mesoporous oxides to

nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical Reviews*, 102(11) : 4093-4138, 2002 Nov.

REVENDICATIONS

1. Matériau hybride organique-inorganique
comprenant deux phases :
- 5 - une première phase minérale comprenant un
réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et
- une deuxième phase organique comprenant
un polymère organique.
2. Matériau selon la revendication 1,
10 comprenant en outre une troisième phase, à l'intérieur
des pores, constituée par au moins un agent
tensioactif.
3. Matériau selon la revendication 1, dans
lequel la phase minérale et la phase organique sont
15 continues et entremêlées.
-
4. Matériau selon la revendication 1, dans
lequel la phase minérale est discontinue et dispersée
dans la phase organique qui est continue.
5. Matériau selon l'une quelconque des
20 revendications précédentes, dans lequel la phase
minérale présente des fonctions conductrices et/ou
hydrophiles sur les surfaces de ses pores.
6. Matériau selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel la phase
25 organique présente des fonctions conductrices et/ou
hydrophiles.
7. Matériau selon l'une quelconque des
revendications 5 à 6, dans lequel la troisième phase
constituée par au moins un agent tensioactif présente
30 des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

8. Matériau selon la revendication 5 ou 6, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs de cations.

5 9. Matériau selon la revendication 8, dans lequel lesdits groupes échangeurs de cations sont choisis parmi les groupes suivants : SO_3M ; $-\text{PO}_3\text{M}_2$; $-\text{COOM}$; et B(OM)_2 ; où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou $^+\text{NR}^1_4$, où chaque R^1 représente indépendamment un hydrogène, un radical
10 alkyle ou un radical aryle.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs d'anions.

15 11. Matériau selon la revendication 10, dans lequel lesdits groupes échangeurs d'anions sont choisis parmi les groupes suivants : pyridyle, imidazolyle, pyrazolyle ; triazolyle ; les radicaux de formule $^+\text{NR}^2_3\text{X}^-$, où X représente un anion comme par
20 exemple F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque R^2 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un
25 radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrrazole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane,
30 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole,

1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrazole.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase
5 minérale est constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci.

13. Matériau selon la revendication 12, dans lequel ledit oxyde est choisi parmi les oxydes de
10 silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares telles que europium, cérium, lanthane et gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau
15 mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

15. Matériau selon la revendication 14, dans lequel le réseau mésoporeux présente une structure
20 cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la taille des pores est de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère organique est un polymère thermostable.

18. Matériau selon la revendication 17, dans lequel le polymère organique est choisi parmi les
30 polyéthercétone (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU) ; les polyéthersulfones ; les

polyphényléthersulfones (PPSU) ; les copolymères
styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS),
styrène/isoprène (SIS) ; les polyphénylènes, tels que
les poly(sulfure de phénylène) et les poly(oxyde de
5 phénylène) ; les polyimidazoles, tels que les
polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les
polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les
polypyrroles ; les polysulfonamides ; les
polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les
10 polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les
polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène)
et les poly(oxyde d'hexaméthylène) ; les poly(acide
(méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les
polyvinyles, tels que les poly(esters de vinyle), par
15 exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates,
les polyvinylpropionates, les polyvinylaurates, les
polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les
polyvinyltriméthylacétate, les polyvinylchloroacétates,
les polyvinyl trichloroacétates, les polyvinyl
20 trifluoroacétates, les polyvinylbenzoates les
polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines
acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les
polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les
polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les
25 polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde
de styrène) ; les résines fluorées et les
polyperfluorocarbones, tels que les
polytétrafluoroéthylènes (PTFE) ; les poly(fluorure de
vinylidènes) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes
30 (PCTFE) ; les polyhexafluoropropènes (HFP) ; les
perfluoroalcoxydes (PFA) ; les polyphosphazènes ; les

élastomères siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

19. Matériau selon l'une quelconque des
 5 revendications 2 à 18, dans lequel l'agent tensioactif est choisi parmi : les surfactants, tels que les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique, les acides gras à
 10 chaîne longue ; les bases comme l'urée et les amines à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins
 15 un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile.

20. Membrane comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement déposé sur un support.

20 21. Electrode comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22. Pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 20 et/ou une électrode selon la revendication 21.

25 23. Procédé de préparation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on prépare une solution, dans un solvant, d'un précurseur minéral A destiné à constituer
 30 la phase minérale mésoporeuse, et éventuellement on l'hydrolyse et on la laisse mûrir ;

b) on prépare une solution dans un solvant, d'un agent tensioactif D, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

5 c) - on prépare une solution dans un solvant, d'un polymère organique E ;

d) - on ajoute, à l'issue des étapes a), b) et c), la solution d'agent texturant D à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation au mélange des solutions d'agent
10 tensioactif D et de polymère organique E obtenu la solution de précurseur minéral A ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution d'agent tensioactif D et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution de polymère
15 organique E ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution d'agent tensioactif D ;

20 moyennant quoi, on obtient une solution hybride organique-inorganique ;

et on laisse éventuellement mûrir la solution hybride organique-inorganique ainsi obtenue ;

e) - on dépose ou on imprègne la solution
25 hybride organique-inorganique sur un support ;

f) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

g) - on effectue un traitement thermique
30 pour réaliser une consolidation du matériau déposé ou imprégné ;

h) - on élimine éventuellement, totalement ou partiellement, le tensioactif D ;

i) - on sépare ou on élimine éventuellement le support.

5 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel on ajoute en outre un agent chélatant B à la solution de précurseur minéral A.

10 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 24, dans lequel on ajoute en outre à la solution de précurseur minéral A, un composé C, porteur, d'une part, de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles, et, d'autre part, de fonctions susceptibles de se lier à la surface des
15 pores du réseau mésoporeux.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles
20 sur la surface des pores du matériau.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, dans lequel on laisse mûrir la solution A à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à
25 $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans lequel on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans
30 l'étape d) à une température de 0 à 300°C, de

préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à 5.10^6 Pa, de préférence de 1 000 Pa à 2.10^5 Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

5 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans lequel on évapore les solvants à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C ; à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %.

10 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, dans lequel, dans l'étape e), le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisé par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction
15 centrifuge dit « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit « spray-coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé
20 de dépôt par évaporation.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14261.3:PA YD179
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0300726

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE MESOPOREUSE ET UNE PHASE ORGANIQUE MEMBRANE ET PILE A COMBUSTIBLE.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33 rue de la Fédération
75752 PARIS 15 ème.

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

Nom	Prénoms	Rue	Code postal et ville	Société d'appartenance (facultatif)
1	Karine	59 rue Orijet	13 17 01 01 01 TOURS	
2	Philippe	26 rue Charles Gilles	13 17 01 01 01 TOURS	
3	Clément	9 résidence du chateau de Courcelles	19 11 11 01 01 GIF SUR YVETTE	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE**
(Nom et qualité du signataire)

P. AUDIER
422.5.s/002

PCT/FR2004/050025

